

## Сорбционное разделение Fe(III)/Fe(II) и их АЭС-ИСП определение с использованием кремнезема, модифицированного тайроном

**\*С.Л. Дидух, В.Н. Лосев**

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Российская Федерация, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

*\*Адрес для переписки: Дидух Светлана Леонидовна, E-mail: semdid@mail.ru*

Поступила в редакцию 3 октября 2017 г., после исправления – 6 ноября 2017 г.

Для сорбционного разделения и определения Fe(III) и Fe(II) предложен кремнезем, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и пирокатехин-3,5-дисульфокислотой (тайрон) (сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон). Показано, что сорбент количественно извлекает Fe(III) из растворов с pH = 2.5-4.0, а Fe(II) с pH = 6.0-7.5 при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 минут. Использование динамического режима позволяет количественно отделить и сконцентрировать Fe(III) при pH = 3.0, а Fe(II) при pH = 6.0-7.0. Динамическая сорбционная емкость SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон по Fe(III) составляет 1.5 мг/г, по Fe(II) – 1.1 мг/г. Оптимальная скорость потока раствора 1.5 мл/мин. Железо десорбируется с поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон при пропускании 10 мл 0.5 М HNO<sub>3</sub> или 5 мл 1 М HNO<sub>3</sub> со скоростью 1 мл/мин. Предложены методики разделения Fe(III) и Fe(II) и их последующего атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) определения в десорбирующих растворах с использованием одноколоночного и двухколоночного варианта. Одноколоночный вариант включает сорбционное концентрирование Fe(III) при pH = 3.0 в миниколонке, определение Fe(II) в прошедшем через миниколонку растворе, десорбцию Fe(III) и его АЭС-ИСП определение в десорбирующем растворе. В двухколоночном варианте анализируемую воду пропускают через систему двух миниколонок. В первой миниколонке при pH = 3.0 сорбируется Fe(III), а во второй при pH = 6.0 – Fe(II). Сорбированное железо десорбируют отдельно с каждой колонки пропусканием по 10 мл 0.5 М HNO<sub>3</sub> и определяют в них содержание железа. Разработанная методика апробирована при определении Fe(II) и Fe(III) в природных скважинных водах.

**Ключевые слова:** разделение Fe(II) и Fe(III), сорбционное концентрирование, кремнезем, тайрон, АЭС-ИСП.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 4, pp. 298-306

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.4.002

## Fe(II) and Fe(III) sorption separation and their ICP-AES determination using the silica modified by Tiron

**\*Didukh S.L., Losev V.N.**

*Scientific research engineering centre "Kristall" Siberian Federal University, 660041, Svobodnyi av. 79, Krasnoyarsk, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Svetlana L. Didukh, E-mail: semdid@mail.ru*

Submitted 03 October 2017, received in revised form 06 November 2017

Silica that was sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and pyrocatechin-3,5-disulfonic acid (SiO<sub>2</sub>-PHMG-Tiron) was suggested for the sorption separation and determination of Fe(III) and Fe(II). It was found that the quantitative extraction of Fe(III) was attained at pH 2.5–4.0, while the quantitative extraction of Fe(II) was observed at pH 6.0–7.5. The time of attainment of the sorption equilibrium was less than 5 min. Solid-phase extraction in flow on-column allowed for the quantitative separation and pre-concentration of Fe(III) at pH 3.0, and Fe(II) at pH 6.0–7.0 respectively. Dynamic sorption capacity of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Tiron for Fe(III) was 1.5 mg/g and 1.1 mg/g for Fe(II). The optimal flow rate was 1.5 mL/min. Iron was

desorbed from the  $\text{SiO}_2$ -PHMG-Tiron surface by passing 10 mL of 0.5M  $\text{HNO}_3$  or 5 mL of 1 M  $\text{HNO}_3$  with the flow rate of 1 mL/min. The procedures for the separation of Fe(III) and Fe(II) followed by the inductively coupled plasma atomic emission (ICP-AES) determination in desorbing solutions using single-column or two-column version were suggested. The single-column version comprised of pre-concentration of Fe(III) at pH 3.0 in the mini-column, determination of Fe(II) in the effluent solution, desorption of Fe(III), and its ICP-AES determination in the desorbing solution. In the two-column version, the analyzed water sample was passed through the two-column system. In the first one, Fe(III) was adsorbed at pH 3.0, in the second one Fe(II) was adsorbed at pH 6.0. Adsorbed iron was desorbed from the columns separately by passing 10 mL portions of 0.5M  $\text{HNO}_3$  through each column, and iron content in each of them was then determined. The developed procedure was applied for the determination of Fe(II) and Fe(III) in natural waters.

**Keywords:** separation of Fe(II) and Fe(III), solid-phase extraction, silica, Tiron, ICP-AES.

## Введение

Железо относится к биоактивным металлам и играет важную биологическую роль в жизни растений, животных и человека. В природных объектах железо находится в двух степенях окисления: +2 и +3. Их соотношение зависит от ряда факторов: интенсивности солнечного света, наличия природных окислителей ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  и пр.) или восстановителей, комплексообразующих реагентов – органических кислот. В природных наземных водах содержание Fe(III) значительно превышает содержание Fe(II), в то время как, в подземных водах железо преимущественно находится в степени окисления +2. В зависимости от степени окисления железо по-разному участвует в метаболизме и имеет разное воздействие на человека [1]. Одновременное определение железа, находящегося в разных степенях окисления, является актуальной задачей в области охраны окружающей среды, сельского хозяйства и биологии.

Широко используемые методы для определения ионов металлов не позволяют отдельно определить Fe(II) и Fe(III) без предварительной подготовки пробы. Для их разделения применяют сорбционное концентрирование [2-4], проточно инжекционный анализ [5-8], ионную хроматографию [9-11] с последующим спектрофотометрическим определением. Предлагаемые методики используют органические реагенты селективные или по отношению к Fe(II) (например, 2-амино-4-(3-нитрофенилазо)пиридин-3-ол [2], феррозин [3], 1,10-фенантролин [11]), или к Fe(III) – 3-гидрокси-4-пиридин [6], сульфосалициловая кислота [7]. При использовании реагентов, образующих комплексы с Fe(II), концентрацию Fe(III) находят как разницу между общим содержанием железа и Fe(II). В случае применения селективных реагентов по отношению к Fe(III), концентрацию Fe(II) определяют как разницу между общим содержанием и Fe(III). К подобным приемам прибегают и при определении различных химических форм железа по затуханию люминесценции сорбента после концентрирования Fe(III) [12].

Комплексообразующие органические реагенты, селективные к различным химическим формам железа, используют и при сочетании предварительного сорбционного разделения Fe(II) и Fe(III) на по-

верхности кремнезёмов [13-19] с их последующим атомно-спектроскопическим определением. В работах [16, 17] предложен метод раздельного определения Fe(II) и Fe(III), основанный на концентрировании Fe(II) в виде его комплекса с феррозином на кремнезёме  $\text{C}_{18}$  и определении, оставшегося в растворе Fe(III), методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Для сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения железа применяют кремнезёмы с функциональными группами куркумина [18], 8-гидрокси-хинолина [19], производных салициловой кислоты [13-15], извлекающие из растворов Fe(III). Использование в качестве матрицы сорбентов кремнезёма определяется его характеристиками: высокой механической прочностью, относительно высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием явления набухания в водных растворах. При модифицировании кремнезёмов функциональные группы расположены на поверхности оксида кремния, что обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов.

В настоящей работе для создания сорбента для разделения и определения Fe(II) и Fe(III) в качестве органического реагента выбран пирокатехин-3,5-дисульфокислота (тайрон), образующий в водных растворах комплексы с Fe(III) при pH = 3.5-9.0, с Fe(II) - pH = 6.0-9.0 [20]. Независимо от исходной степени окисления в процессе взаимодействия Fe(III) и Fe(II) с тайроном образуются комплексные соединения железа в степени окисления +3 [21].

Цель работы - разработка методики разделения Fe(III) и Fe(II) и их атомно-эмиссионного определения в одной пробе воды с использованием кремнезёма, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и тайроном.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и растворы.** Силохром С-120 (фракция 0.16-0.2 мм, удельная поверхность  $120 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний диаметр пор 45 нм) ООО "Люминофор" (Ставрополь) использовали в качестве основы сорбента. Гидрохлорид полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) (7.5 %-ный раствор) готовили растворением навески коммерческого препарата Биопак (Институт эколого-технологических проблем, Москва) с чистотой более 95 %.

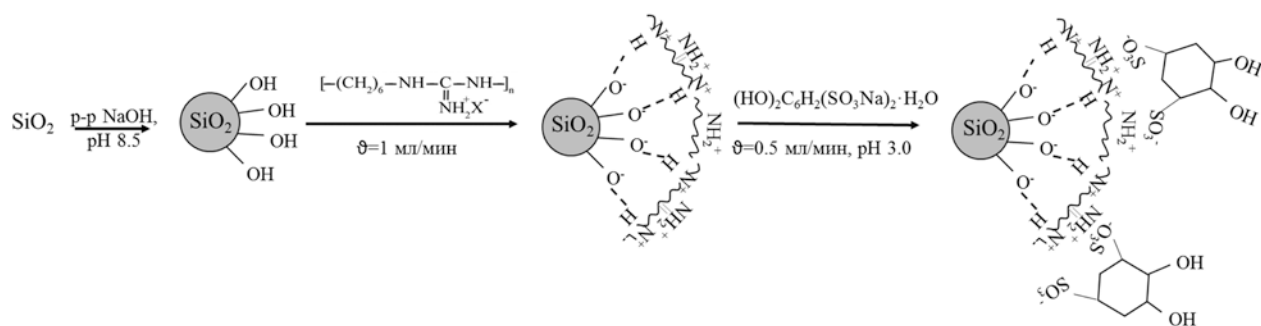


Рис. 1. Схема последовательного модифицирования поверхности кремнезема полигексаметиленгуанидином и тайроном

Fig. 1. Scheme of the sequential modification of silica surface by polyhexamethylene guanidine and Tiron

Исходный раствор тайрона (1.6 mM) готовили растворением навески препарата (Aldrich, Германия) в деионированной воде. Исходные растворы Fe(III) и Fe(II) (0.5 мг/мл) готовили растворением навесок препаратов  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  квалификации «х.ч.» в 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворы с меньшими концентрациями Fe(III) и Fe(II) готовили разбавлением исходных растворов деионированной водой непосредственно перед проведением эксперимента. Для предотвращения окисления Fe(II) до Fe(III) использовали 0.1 M раствор гидросиламина гидрохлорида. Для создания необходимого значения pH использовали растворы HCl, NaOH и ацетатный буферный раствор (0.1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0.1 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

**Аппаратура.** Спектры поглощения и оптическую плотность растворов тайрона регистрировали на спектрофотометре Cary 100 (Varian, Австралия). Концентрацию железа в растворах до и после сорбции определяли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) методом при длине волны 238.204 нм на приборе Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США) с распылительной камерой конструкции Скотта, изготовленной из пластика Rayton, с перекрестным распылителем Game Tip Cross-Flow. Операционные параметры прибора выбраны в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя для данных распылителя и камеры. Ионмер Seveneasy (Mettler-Toledo, Испания) с комбинированным электродом InLabExpertPro использовали для измерения pH растворов. Для прокачивания растворов через миниколонку с сорбентом использовали многоканальный перистальтический насос Boading Longer (Precision Pump Company, Китай).

**Методика эксперимента. Получение сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон в статическом и динамическом режиме.** Последовательное модифицирование кремнезема полигексаметиленгуанидином и тайроном ( $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон) в статическом режиме проводили по методике, описанной в [22]. Для получения сорбента в динамическом режиме 0.1 г предварительно модифицированного кремнезема полигексаметиленгуанидином ( $\text{SiO}_2$ -ПГМГ) помещали в миниколонку (внутренний диаметр 3 мм и высотой 2 см) и пропускали 10 мл 0.8 mM раствора

тайрона с pH 3. Степень извлечения тайрона определяли по анализу водной фазы фотометрическим методом по характеристичной полосе поглощения реагента с максимумом при 290 нм. Схема модифицирования кремнезема представлена на рис. 1.

**Изучение сорбции Fe(III) и Fe(II) сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон в статическом и динамическом режимах.** При изучении сорбции в статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл вводили 1.0 мл раствора Fe(III) или Fe(II) с концентрацией 5 мкг/мл, 1.0 мл 0.1 M гидросиламина при изучении сорбции Fe(II), NaOH, ацетатный буферный раствор (pH = 3.8-6.2) для создания необходимого значения pH и воду до 10.0 мл. Вносили 0.1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон с поверхностной концентрацией реагента 80 мкмоль/г, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1-30 минут. Растворы декантировали.

При изучении сорбции в динамическом режиме через миниколонку, заполненную 0.1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон, прокачивали от 10 до 200 мл раствора, содержащего 1.0 мкг/мл Fe(III) при pH = 3.0 или Fe(II) в присутствии 0.01 M гидросиламина при pH = 6.0, со скоростью 0.5-3 мл/мин.

Контроль за распределением железа осуществляли по анализу водной фазы методом АЭС-ИСП.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование возможности разделения Fe(III) и Fe(II) с использованием сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон изучали в статическом и динамическом режимах.

**Концентрирование и разделение Fe(III) и Fe(II) в статическом режиме.** Сорбент  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон количественно (98-99 %) извлекает Fe(III) из водных растворов в диапазоне pH = 2.5-4.0 (рис. 2, кривая 1). Снижение степени извлечения Fe(III) при pH > 4 связано с его гидролизом. Количественное извлечение Fe(II) сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон достигается при pH = 6.0-7.5 (рис. 2, кривая 2). Степень извлечения Fe(II) из растворов с pH = 3.0, при котором достигается количественное извлечение Fe(III), не превышает 3 %. Время, установления сорбционного равновесия при значениях pH коли-

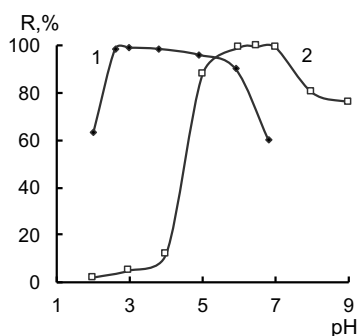


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Fe(III) (1) и Fe(II) (2) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон от pH: 0.1 г сорбента; c<sub>Fe</sub> = 0.5 мкг/мл; V = 10 мл

Fig. 2. Recovery of Fe(III) (1) and Fe(II) (2) by SiO<sub>2</sub>-PHMG-Tiron adsorbent vs. pH: 0.1 g of the adsorbent; c<sub>Fe</sub> = 0.5 µg/mL; V = 10 mL

количественного извлечения ионов металлов, не превышает 5 минут (рис. 3, кривые 1, 2). При сорбции Fe(III) и Fe(II) на поверхности сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон образуются комплексные соединения, имеющие идентичную окраску и форму спектра диффузного отражения, максимум которого расположен при 500 нм. В спектрах ЭПР сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон после сорбции Fe(III) и Fe(II) наблюдается интенсивный сигнал с  $g = 4.27$ , свидетельствующий о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +3. Таким образом, в процессе взаимодействия с тайроном на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон происходит окисление Fe(II) до Fe(III), что объясняет идентичность спектров диффузионного отражения (СДО) поверхностных комплексов железа, полученных при сорбции Fe(II) и Fe(III). Процессы взаимодействия Fe(III) и Fe(II) с тайроном в водных растворах, приводящие к образованию комплексов Fe(III) с тайроном, описаны в работе [21].

Количественная десорбция сорбированных Fe(III) и Fe(II) достигается в статическом режиме

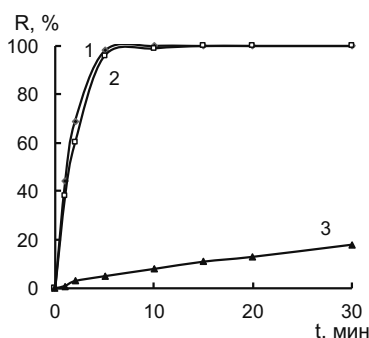


Рис. 3. Степень извлечения Fe(III) (1) и Fe(II) (2, 3) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон от времени контакта фаз: 0.1 г сорбента; c<sub>Fe</sub> = 0.5 мкг/мл; V = 10 мл; pH = 3.0 (1, 3); pH = 6.0 (2); 0.01 M NH<sub>2</sub>OH·HCl (2, 3)

Fig. 3. Recovery of Fe(III) (1) and Fe(II) (2, 3) by SiO<sub>2</sub>-PHMG-Tiron adsorbent vs. phase contact time: 0.1 g of the adsorbent; c<sub>Fe</sub> = 0.5 µg/mL; V = 10 mL; pH = 3.0 (1, 3); pH = 6.0 (2); 0.01 M NH<sub>2</sub>OH·HCl (2, 3)

Таблица 1

Разделение и определение Fe(II) и Fe(III) в модельном растворе в статическом режиме: V<sub>образца</sub> = 10 мл; V<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 10 мл (n = 5; P = 0.95)

Table 1

Separation and determination of Fe(II) and Fe(III) in batch model solutions: V = 10 mL; V<sub>HNO<sub>3</sub></sub> = 10 mL (n = 5; P = 0.95)

Введено железо, мкг		Найдено железо, мкг	
Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
5.0	5.0	8.0 ± 0.1	2.00 ± 0.04
5.0	3.0	6.3 ± 0.1	2.75 ± 0.04
3.0	5.0	4.57 ± 0.09	3.54 ± 0.07

10 мл 1 M HNO<sub>3</sub> или 1 M HCl при времени контакта фаз, не превышающем 5 минут.

Для сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II), находящихся в одной пробе, к 0.1 г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон добавляли раствор, содержащий Fe(III) и Fe(II), с pH = 3.0 и перемешивали 5 минут. Раствор отделяли от сорбента декантацией, добавляли 1 мл 0.1 M гидроксилamina, ацетатный буферный раствор до pH = 6.0, вносили 0.1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон и перемешивали 5 минут. После отделения растворов к каждому сорбенту добавляли по 10 мл 1 M HNO<sub>3</sub> и перемешивали 5 минут. В десорбирующих растворах определяли содержание железа методом АЭС-ИСП. В процессе десорбции железа с поверхности сорбента десорбируется и тайрон, однако, его присутствие в растворе до концентрации 1·10<sup>-4</sup> M не оказывает влияния на интенсивность эмиссионных линий железа. При таком режиме разделения и последующем АЭС-ИСП определении в модельных растворах получали завышенные результаты для Fe(III) на 30-50 % по сравнению с исходным количеством, для Fe(II) – заниженные (табл. 1). Это связано с тем, что в отсутствии гидроксилamina при перемешивании происходит насыщение раствора кислородом воздуха, который окисляет Fe(II) до Fe(III).

Процесс окисления Fe(II) при pH = 3.0 при проведении сорбции подтверждается результатами, полученными для степени извлечения Fe(II) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ тайрон в присутствии гидроксилamina в течение длительного времени контакта фаз (рис. 3, кривая 3). Степень извлечения Fe(II) возрастает с увеличением времени сорбции и при 30 минут достигает 18 %. При сорбции из обезгаженных растворов или в атмосфере инертного газа (аргона) степень извлечения Fe(II) из растворов с pH = 3.0 в отсутствие гидроксилamina не превышает 1–2 %. Полученные результаты показывают невозможность использование статического режима сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) и их последующего АЭС-ИСП определения из одной пробы раствора в обычных условиях.

**Динамическое модифицирование сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ тайроном.** Для изучения возможности многократного использования сорбента в циклах

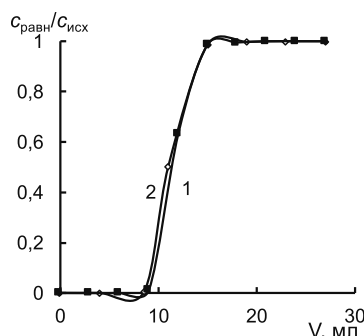


Рис. 4. Динамическая выходная кривая тайрона на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ: 0.1 г сорбента;  $c_{\text{тайрона}} = 0.8 \text{ mM}$ ;  $\text{pH} = 3.0$

Fig. 4. Dynamic curve of Tiron on  $\text{SiO}_2$ -PHMG: 0.1 g of the adsorbent;  $c_{\text{Tiron}} = 0.8 \text{ mM}$ ;  $\text{pH} = 3.0$

сорбция- десорбция ионов железа в потоке исследовано модифицирование тайроном  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ в динамическом режиме. Динамическая емкость сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ по тайрону, определенная из динамической выходной кривой, составляет 80 мкмоль/г (рис. 4, кривая 1), что соответствует емкости сорбента, полученного при сорбции тайрона в статическом режиме.

Закрепление тайрона на сорбенте  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ происходит за счет электростатических взаимодействий сульфогрупп реагента и протонированных аминогрупп поверхности. На устойчивость закрепления тайрона на поверхности сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ оказывают влияние кислые и высоко-солевые растворы. При обработке сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон растворами  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  в динамическом режиме происходит десорбция тайрона. Степень десорбции тайрона не зависит от природы кислоты и возрастает с увеличением ее концентрации (табл. 2), достигая максимального значения при пропускании 10 мл 1 М  $\text{HCl}$  или 10 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ . ПГМГ прочно закреплен на поверхности кремнезема и не десорбируется даже при использовании 6 М  $\text{HCl}$  [23], что делает возможным многократное модифицирование поверхности сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ тайроном. Динамическая выходная кривая тайрона, полученная при  $\text{pH} = 3.0$  после его десорбции 1 М  $\text{HCl}$  (рис. 4, кривая 2), идентична динамической выходной кривой на исходном сорбенте  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ (рис.4, кривая 1). Сорбент  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ не теряет

Таблица 2

Степень десорбции ( $D$ , %) тайрона с поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон от концентрации  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$

Table 2

Degree of desorption ( $D$ , %) of Tiron from the surface of the  $\text{SiO}_2$ -PHMG-Tiron adsorbent using  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{HNO}_3$  solutions

$\text{NaCl}$	$D$ , %	$\text{HCl} (\text{HNO}_3)$	$D$ , %
1 г/л	11	0.01 М	39
5 г/л	43	0.1 М	75
10 г/л	62	0.5 М	98
100 г/л	99	1 М	99

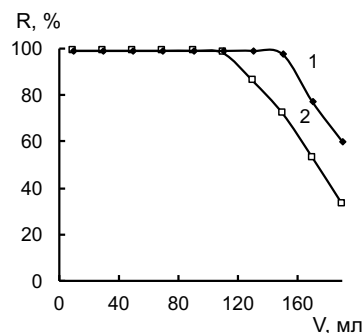


Рис. 5. Зависимость степени извлечения  $\text{Fe(III)}$  (1) и  $\text{Fe(II)}$  (2) от объема раствора, прошедшего через миниколонку: 0.1 г сорбента;  $c_{\text{Fe}} = 1.0 \text{ мкг/мл}$ ;  $\text{pH} = 3.0$  (1);  $\text{pH} = 6.0$  (2)

Fig. 5. Recovery of  $\text{Fe(III)}$  (1) and  $\text{Fe(II)}$  (2) vs. volume of solution in the flow analysis: 0.1 g of the adsorbent;  $c_{\text{Fe}} = 1.0 \text{ μg/mL}$ ;  $\text{pH} = 3.0$  (1);  $\text{pH} = 6.0$  (2)

сорбционные свойства по отношению к тайрону как минимум после 10 циклов «сорбция-десорбция».

**Сорбция и разделение  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$  в динамическом режиме.** На концентрирование элементов в динамическом режиме оказывают влияние скорость потока раствора и его объем, пропускаемый через миниколонку. Для определения влияния скорости потока на степень извлечения  $1.0 \text{ мкг/мл}$   $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$  через миниколонки, содержащие 0.1 г  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон, пропускали 50 мл раствора с  $\text{pH} = 3.0$  и  $\text{pH} = 6.0$  соответственно. Изменение скорости потока от 0.5 до 1.5 мл/мин не оказывает влияния на степени извлечения  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ , которые остаются постоянными и составляют  $\geq 99\%$ . Увеличение скорости потока раствора до 2.0 мл/мин и 3.0 мл/мин приводит к снижению степени извлечения  $\text{Fe(III)}$  до 96 % и 82 % и  $\text{Fe(II)}$  до 92 % и 76 % соответственно.

При скорости потока 1.5 мл/мин количественное извлечение  $\text{Fe(III)}$  сохраняется при прохождении через миниколонку 150 мл раствора с концентрации  $1 \text{ мкг/мл}$ , а  $\text{Fe(II)}$  – 110 мл (рис. 5). Динамическая сорбционная емкость  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон составляет  $150 \text{ мкг Fe(III)}$  и  $110 \text{ мкг Fe(II)}$  на 0.1 г сорбента.

Количественная десорбция железа в динамическом режиме достигается при пропускании через колонку 5 мл 1 М  $\text{HNO}_3$  или 10 мл 0.5 М  $\text{HNO}_3$  со скоростью потока 1 мл/мин.

Сорбционному концентрированию  $1 \text{ мкг Fe(III)}$  из 100 мл раствора с  $\text{pH} = 3.0$  не мешают (в кратных количествах):  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (1000),  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  (300),  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (100). Сорбционному концентрированию  $1 \text{ мкг Fe(II)}$  из 100 мл раствора с  $\text{pH} = 6.0$  не мешают (в кратных количествах):  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (1000),  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (200),  $\text{Zn}^{2+}$  (150),  $\text{Hg}^{2+}$  (100),  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (50),  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (10). Концентрированию  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$  не мешает солевой фон - до 10 г/л по  $\text{NaCl}$  и 5 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Более высокая селективность извлечения  $\text{Fe(III)}$  по сравнению с селективностью извлечения  $\text{Fe(II)}$  связана с тем, что его количественное извлече-

**Таблица 3**

Результаты разделения Fe(III) и Fe(II) и их определения в модельных растворах в динамическом режиме:  $V_{\text{образца}} = 100$  мл; скорость потока 1.5 мл/мин;  $V_{\text{HNO}_3} = 10$  мл ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

**Table 3**

Results of the separation and determination of Fe(III) and Fe(II) in the model solution in the flow analysis:  $V = 100$  mL; flow rate 1.5 mL·min<sup>-1</sup>;  $V_{\text{HNO}_3} = 10$  mL ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Введено, мкг		Найдено, мкг	
Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
-	5.0	0.005 ± 0.001	4.99 ± 0.06
5.0	5.0	5.05 ± 0.06	5.07 ± 0.06
5.0	-	5.00 ± 0.06	<ПО

ние сорбентом SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–тайрон достигается при pH = 3, при котором отсутствует сорбция Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, щелочных и щелочно-земельных металлов [22, 24].

Для проверки возможности количественного сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) в динамическом режиме создавали серию растворов с

pH = 3.0 объемом 20 мл с различным содержанием Fe(III) и Fe(II) и 100-кратным избытком щелочных и щелочно-земельных металлов. Растворы пропускали поочередно через две мини колонки. Через первую колонку пропускали исходный раствор с pH = 3.0, к прошедшему раствору добавляли ацетатный буферный раствор до pH = 6.0 и прокачивали через вторую мини колонку. Железо десорбировали пропусканием через каждую мини колонку по 10 мл 0.5 М HNO<sub>3</sub> и определяли его концентрацию методом АЭС-ИСП. Результаты сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) и их определения приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, при проведении сорбции в динамическом режиме количество Fe(II) окисленного до Fe(III) минимально.

**Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Fe(III) и Fe(II) в природных водах.** Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Fe(III) и Fe(II) в скажинных водах Красноярского края после их разделения с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–тайрон предложено в двух вариантах: одно- и двухколоночная сорбция.

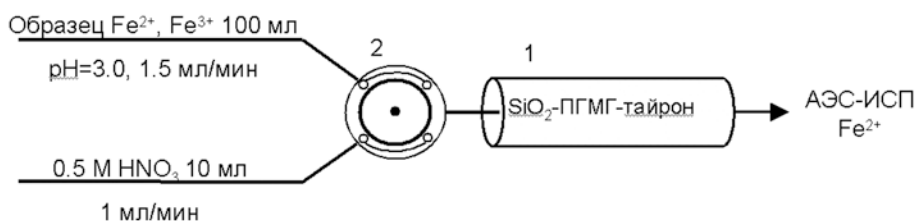


Рис. 6. Схема разделения и определения Fe(III) и Fe(II) с использованием одноколоночного варианта: мини-колонка (1), кран (2)

Fig. 6. Scheme of the separation and determination of Fe(III) and Fe(II) in the flow analysis using the single-column version: mini-column (1), tap (2)

**Таблица 4**

Результаты определения Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах Красноярского края с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>–ПГМГ–тайрон в одноколоночном и двухколоночном вариантах при различном времени выдерживания проб после отбора:  $V_{\text{образца}} = 100$  мл; скорость потока 1.5 мл/мин,  $V_{\text{HNO}_3} = 10$  мл ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

**Table 4**

Results of determination of Fe(III) and Fe(II) in well water from the Krasnoyarsk Krai using SiO<sub>2</sub>–PHMG–Tiron adsorbent by single-column and two-column procedures after the various times of sample storage:  $V_{\text{sample}} = 100$  mL; flow rate 1.5 mL·min<sup>-1</sup>,  $V_{\text{HNO}_3} = 10$  mL ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Образец	Найдено железа, мкг/мл				Общее содержание, мкг/мл
	Fe(III)		Fe(II)		
	время выдерживания после отбора проб				
	0.5 ч	6 ч	0.5 ч	6 ч	
Одноколоночный вариант пос. Новостройка, Козульский р-н	0.302 ± 0.006	1.34 ± 0.02	1.84 ± 0.03	0.91 ± 0.02	2.12 ± 0.04
д. Крутая, Емельяновский р-н	0.112 ± 0.002	0.65 ± 0.01	0.95 ± 0.02	0.363 ± 0.007	1.05 ± 0.02
Двухколоночный вариант пос. Шушенский, Шушенский р-н	0.010 ± 0.001	0.228 ± 0.004	0.329 ± 0.006	0.110 ± 0.003	0.335 ± 0.006
д. М. Кантат, Большемурутинский р-н	0.018 ± 0.001	0.206 ± 0.004	0.218 ± 0.006	0.033 ± 0.002	0.237 ± 0.006

**Методика определения Fe(III) и Fe(II) в природных водах в одноколоночном варианте.** К 100 мл скважинной воды добавляли  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH} = 3.0$  и прокачивали со скоростью 1.5 мл/мин через миниколонку, содержащий 0.1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон. В прошедшем через миниколонку растворе методом АЭС-ИСП определяли содержание железа, которое соответствует содержанию Fe(II) в исходном растворе. Затем через миниколонку пропускали 10 мл 0.5 М  $\text{HNO}_3$  (рис. 6) и в десорбирующем растворе определяли содержание Fe (C), концентрацию Fe(III) в исходном растворе рассчитывали по формуле:

$$\frac{10 \cdot C_i}{\text{объем образца, мл}}$$

В подземных водах железо присутствует преимущественно в степени окисления +2 и при контакте с кислородом воздуха происходит его окисление до Fe(III). С увеличением времени взаимодействия скважинных вод с кислородом воздуха количество Fe(III) в них возрастает (табл. 4).

**Методика определения Fe(III) и Fe(II) в природных водах в двухколоночном варианте.** 100 мл скважинной воды подкисленной до  $\text{pH} = 3.0$  пропускают через систему двух миниколонок (рис. 7) со скоростью 1.5 мл/мин. В раствор, прошедший через первую миниколонку (1), через кран (2) вводят буферный раствор с  $\text{pH} = 6.0$ , который проходит через второй кран (3) и вторую миниколонку (4). После прохождения раствора через каждую колонку пропускают по 10 мл 0.5 М  $\text{HNO}_3$  со скоростью 1 мл/мин и определяют в них содержание железа. Содержание железа в десорбирующем растворе, прошедшем через первую колонку, соответствует содержанию Fe(III), а прошедшем через вторую колонку – Fe(II). Применение двухколоночного варианта позволяет не только разделить Fe(III) и Fe(II), но и сконцентрировать Fe(II) во второй миниколонке, при его содержании в природных водах меньше предела обнаружения метода АЭС-ИСП. При десорбции со второй миниколонки концентрация железа в десорбирующем растворе увеличивается пропорционально используемому объему анализируемой воды.

Результаты по определению Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах в одноколоночном и двухколоночном вариантах приведены в табл. 4. Общее содержание железа в образцах природных вод, подкисленных  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH}=1$ , определяли методом АЭС-ИСП до проведения процесса разделения и концентрирования Fe(III) и Fe(II).

Разработанные методики позволяют осуществить концентрирование и разделение Fe(III) и Fe(II) из одной пробы раствора с использованием одного вида сорбента – кремнезема последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и тайроном.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках гранта 4.6343.2017, выделенного Сибирскому федеральному университету.

## Acknowledgements

This study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Project no. 4.6343.2017 for Siberian Federal University).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals / M. Jaishankar [et al.] // Interdiscip. Toxicol. 2014. V. 7, № 2. P. 60-72.
2. Kaasem M.A., Amin A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction // Food Chem. 2013. V. 141. P. 1941-1946.
3. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters / E. Viollier [et al.] // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 785-790.
4. Chen J., Lin J. Determination of dissolved iron(II) and iron(III) in water with 5-Br-PAN-S by solid phase spectrophotometry // Anal. lett. 2001. V. 34, № 12. P. 2169-2178.
5. Selective determination of trace iron in different oxidation states in natural water by flow injection-solid phase spectrometry / Sh. Matsuoka [et al.] // Anal. Sci. 2012. V. 28. P. 225-230.
6. Iron speciation in natural waters by sequential injection analysis with a hexadentate 3-hydroxy-4-pyridinone chelator as chromogenic agent / J.L.A. Miranda [et al.] // Talanta. 2016. V. 148. P. 633-640.



Рис. 7. Схема разделения и определения Fe(III) и Fe(II) с использованием двухколоночного варианта: миниколонка (1, 4), кран (2, 3)

Fig. 7. Scheme of the separation and determination of Fe(III) and Fe(II) in the flow analysis using the two-column version: mini-column (1, 4), tap (2, 3)

7. Simple flow injection method for simultaneous spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III) / J. Kozak [et al.] // *Analyt. Chim. Acta*. 2011. V. 702. P. 213-217.
8. New method for simultaneous determination of Fe(II) and Fe(III) in water using flow injection technique / J. Kozak // *Anal. Chim. Acta*. 2010. V. 668. P. 8-12.
9. Online spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III) by flow injection combined with low pressure ion chromatography / Sh. Chen [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscop.* 2015. V. 138. P. 375-380.
10. Kaasalainen H., Stefánsson A., Druschel G.K. Determination of Fe(II), Fe(III) and Fe total in thermal water by ion chromatography spectrophotometry (IC-Vis) // *Int. J. Env. Anal. Chem.* 2016. V. 96, № 11. P. 1074-1090.
11. Oktavia B., Wah Lim L. W., Takeuchi T. Simultaneous determination of Fe(III) and Fe(II) ions via complexation with salicylic acid and 1,10-phenanthroline in microcolumn ion chromatography // *Anal. Sci.* 2008. V. 24, № 11. P. 1487-1492.
12. Hormozi-Nezhad M.R., Taghipour M. Quick speciation of iron(II) and iron(III) in natural samples using a selective fluorescent carbon dot-based probe // *Anal. Methods*. 2016. V. 8. P. 4064-4068.
13. Nanometer SiO<sub>2</sub> modified with 5-sulfosalicylic acid as selective solid-phase extractant for Fe(III) determination by ICP-AES from biological and natural water samples / Y. Cui [et al.] // *Microchem. J.* 2007. V. 86. P. 23-28.
14. Mahumoud M.E., Soliman E.M. Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III) // *Talanta*. 1997. V. 44, № 1. P. 15-22.
15. Selective solid-phase extraction of trace Fe(III) from biological and natural water samples using nanometer SiO<sub>2</sub> modified with acetylsalicylic acid / X. Zhu [et al.] // *Microchim. Acta*. 2008. V. 161, № 1-2. P. 115-122.
16. Krekler S., Frenzel W., Schulze G. Simultaneous determination of iron(II)/iron(III) by sorbent extraction with flow-injection atomic absorption detection // *Anal. Chim. Acta*. 1994. V. 296, № 2. P. 115-117.
17. Redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastal waters with on-line solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection / Y. Chen [et al.] // *Talanta*. 2015. V. 137. P. 25-30.
18. Solid-phase extraction of trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES / X. Zhu [et al.] // *Microchem. J.* 2007. V. 86. P. 189-194.
19. Ghorbani A., Rabbani M., Porgham A. Uncertainty estimation for the determination of Fe, Pb and Zn in natural water samples by SPE-ICP-OES // *Desalination and Water Treatment*. 2011. V. 28. P. 28-34.
20. Кузнецова О.В., Иванов В.М., Казеннов Н.В. Сорбционно-спектроскопическое определение железа в фазе сорбента в форме пирокатехин-3,5-дисульфата // *Вестн. Моск. Универ. Сер. Химия*. 1997. Т. 38, № 1. С. 53-56.
21. Abe S., Saito T., Suda M. Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in aqueous solution by kinetic spectrophotometry with tiron // *Anal. Chim. Acta*. 1986. V. 181. P. 203-209.
22. Using silica modified by tiron for metal preconcentration and determination in natural waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / S.L. Didukh [et al.] // *J. Analyt. Chem.* 2016. V. 71, № 11. P. 1081-1088.
23. Using silica modified by polyhexamethylene guanidine and nitroso-R-salt for the preconcentration and determination of cobalt / V.N. Losev [et al.] // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70, № 6. P. 677-684.
24. Preconcentration of metal ions on aluminium oxide modified with tiron / T.I. Tikhomirova // *J. Analyt. Chem.* 2011. V. 66, № 1. P. 2-9.

## REFERENCES

1. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beer-egowda K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol*, 2014, vol. 7, no. 2, pp. 60-72. doi: 10.2478/intox-2014-0009.
2. Kaasem M.A., Amin A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction. *Food Chem*, 2013, vol. 141, pp. 1941-1946. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.05.038.
3. Viollier E., Inglett P.W., Hunter K., Roychoudhury A.N., Van Cappellen P. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Appl. Geochem*, 2000, vol. 15, pp. 785-790. doi: 10.1016/S0883-2927(99)00097-9.
4. Chen J., Lin J. Determination of dissolved iron(II) and iron(III) in water with 5-Br-PAN-S by solid phase spectrophotometry. *Anal. Lett*, 2001, vol. 34, no. 12, pp. 2169-2178. doi: 10.1081/AL-100106848.
5. Matsuoka Sh., Tennichi Y., Ito T., Hori K., Yoshimura K. Selective determination of trace iron in different oxidation states in natural water by flow injection-solid phase spectrometry. *Anal. Sci*, 2012. vol. 28. pp. 225-230.
6. Miranda J.L.A., Mesquita R.B.R., Nunes A., Rangel M., Rangel A.O.S.S. Iron speciation in natural waters by sequential injection analysis with a hexadentate 3-hydroxy-4-pyridinone chelator as chromogenic agent. *Talanta*, 2016, vol. 148, pp. 633-640. doi: 10.1016/j.talanta.2015.05.062.
7. Kozak J., Jodłowska N., Kozak M., Kościelniak P. Simple flow injection method for simultaneous spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III). *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 702, pp. 213-217. doi: 10.1016/j.aca.2011.06.053.
8. Kozak J., Gutowski J., Kozak M., Wieczorek M., Kościelniak P. New method for simultaneous determination of Fe(II) and Fe(III) in water using flow injection technique. *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 668, pp. 8-12. doi: 10.1016/j.aca.2010.02.002.
9. Chen Sh. Li N., Zhang X., Yang D., Jiang H. Online spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III) by flow injection combined with low pressure ion chromatography. *Spectrochim. Acta. Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscop*, 2015, vol. 138, pp. 375-380. doi: 10.1016/j.saa.2014.11.071.
10. Kaasalainen H., Stefánsson A., Druschel G.K. Determination of Fe(II), Fe(III) and Fe total in thermal water by ion chromatography spectrophotometry (IC-Vis). *Int. J. Env. Anal. Chem*, 2016, vol. 96, no. 11, pp. 1074-1090. doi: 10.1080/03067319.2016.1232717.
11. Oktavia B., Wah Lim L. W., Takeuchi T. Simultaneous determination of Fe(III) and Fe(II) ions via complexation with salicylic acid and 1,10-phenanthroline in microcolumn ion chromatography. *Anal. Sci*, 2008, vol. 24, no 11, pp. 1487-1492. doi: 10.2116/analsci.24.1487.
12. Hormozi-Nezhad M.R., Taghipour M. Quick speciation of iron(II) and iron(III) in natural samples using a selective fluorescent carbon dot-based probe. *Anal. Methods*, 2016, vol. 8, pp. 4064-4068. doi: 10.1039/C6AY00083E.
13. Cui Y., Song N., Lv X., Hu B. Nanometer SiO<sub>2</sub> modified with 5-sulfosalicylic acid as selective solid-phase extractant for Fe(III) determination by ICP-AES from biological and natural water samples. *Microchem. J*, 2007, vol. 86, pp. 23-28. doi: 10.1016/j.microc.2006.09.002.
14. Mahumoud M.E., Soliman E.M. Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III). *Talanta*, 1997, vol. 44, no. 1, pp. 15-22.



15. Zhu X., Yang D., Chang X., Cui Y., Hu Zh., Zou X. Selective solid-phase extraction of trace Fe(III) from biological and natural water samples using nanometer SiO<sub>2</sub> modified with acetylsalicylic acid. *Microchim. Acta*, 2008, vol. 161, no 1–2, pp. 115–122. doi: 10.1007/s00604-007-0790-3.
16. Krekler S., Frenzel W., Schulze G. Simultaneous determination of iron(II)/iron(III) by sorbent extraction with flow-injection atomic absorption detection. *Anal. Chim. Acta*, 1994, vol. 296, no. 2, pp. 115–117. doi: 10.1016/0003-2670(94)80255-6.
17. Chen Y., Feng S., Huang Y., Yuan D. Redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastal waters with on-line solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. *Talanta*, 2015, vol. 137, pp. 25–30. doi: 10.1016/j.talanta.2015.01.017.
18. Zhu X., Chang X., Cui Y., Zou X., Yang D., Hu Zh. Solid-phase extraction of trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES. *Microchem. J.*, 2007, vol. 86, pp. 189–194. doi: 10.1016/j.microc.2007.03.002.
19. Ghorbani A., Rabbani M., Porgham A. Uncertainty estimation for the determination of Fe, Pb and Zn in natural water samples by SPE-ICP-OES. *Desalination and Water Treatment*, 2011, vol. 28, pp. 28–34. doi: 10.5004/dwt.2011.2196.
20. Kuznetsova O.V., Ivanov V.M., Kazennov N.V. [Sorption-spectroscopic determination of iron in the sorbate phase in the form of pyrocatechol-3,5-disulfonate]. *Vestnik Mosc. Univer. Ser. Khimiia* [Mosc. Un. Chem. Bull.], 1997, vol. 38, no. 1, pp. 53–56.
21. Abe S., Saito T., Suda M. Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in aqueous solution by kinetic spectrophotometry with tiron. *Anal. Chim. Acta*, 1986, vol. 181, pp. 203–209. doi: 10.1016/S0003-2670(00)85235-6.
22. Didukh S.L., Losev V.N., Mukhina A.N., Trofimchuk A.K. Using silica modified by tiron for metal preconcentration and determination in natural waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Analyt. Chem*, 2016, vol. 71, no. 11, pp. 1081–1088. doi: 10.1134/S1061934816090082.
23. Losev V.N., Didukh S.L., Mukhina A.N., Trofimchuk A.K. Using silica modified by polyhexamethylene guanidine and nitroso-R-salt for the preconcentration and determination of cobalt. *J. Analyt. Chem*, 2015, vol. 70, no. 6, pp. 677–684. doi: 10.1134/S1061934815060064.
24. Tikhomirova T.I., Kubyshev S.S., Sorokin N.M., Goloviznin V.A. Preconcentration of metal ions on aluminium oxide modified with tiron. *J. Analyt. Chem*, 2011, vol. 66, no. 1, pp. 2–9. doi: 10.1134/S106193481101014X.